



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 40 086 A 1**

⑤① Int. Cl.⁸:
C 11 D 3/395
C 11 D 3/39

②① Aktenzeichen: 195 40 086.0
②② Anmeldetag: 27. 10. 95
④③ Offenlegungstag: 30. 4. 97

DE 195 40 086 A 1

⑦① Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:
Kottwitz, Beatrix, Dr., 40593 Düsseldorf, DE;
Poethkow, Jörg, 40229 Düsseldorf, DE; Liphard,
Maria, Dr., 45279 Essen, DE

⑤④ Verwendung von polymeren Aminodicarbonsäuren in Waschmitteln

⑤⑦ Durch Verwendung von polymeren Aminodicarbonsäuren in bleichenden Waschmitteln, Bleichhilfsmitteln und bleichenden Waschlauge n lassen sich die enthaltenen Peroxobleichmittel wirksam stabilisieren. Auf diese Weise können die herkömmlichen Stabilisatoren weitgehend bis vollständig ersetzt werden und auch höhere Stabilitäten der Peroxoverbindungen als bisher erreicht werden.

DE 195 40 086 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 03. 97 702 018/326

9/23

Beschreibung

Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf die Verwendung von polymeren Aminodicarbonsäuren sowie von deren Natriumsalzen und Vorläufern in bleichenden Textilwaschmitteln, Bleichhilfsmitteln und Wasch- und Bleichlaugen für Textilien, wie sie im Haushalt und im Gewerbe eingesetzt werden.

Die heute üblichen bleichenden Textilwaschmittel enthalten als wesentlich Komponenten Buildersubstanzen, Tenside und Bleichmittel. Während die Tenside im allgemeinen die Aufgabe haben, die zu waschenden Textilien zu benetzen und fettige Anschmutzungen abzulösen und zu dispergieren, liegen die Hauptaufgaben der Buildersubstanzen darin, die negativen Wirkungen der Wasserhärte, die sich als Inkrustationen auf dem Gewebe, als Ablagerungen auf den Heizstäben der Waschmaschine und in der Beeinträchtigung der allgemeinen Waschleistung äußern, zu verhindern. Während früher als Buildersubstanzen lösliche Silikate, Borate und vor allem polymere Phosphate verwendet wurden, werden in jüngerer Zeit in erster Linie wasserunlösliche Zeolithe und polymere Polycarbonsäuren bzw. deren Salze als Buildersubstanzen in Waschmitteln eingesetzt. Besonders häufig ist die gemeinsame Verwendung von Zeolithen mit Co-Buildern, beispielsweise polymeren Polycarbonsäuren, die die Wirksamkeit der Zeolithe verbessern. In jüngerer Zeit ist vorgeschlagen worden, als Buildersubstanzen oder Co-Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren und deren Salze oder auch Vorläufersubstanzen dieser Polymeren, die erst in Wasser zu den polymeren Aminodicarbonsäuren hydrolysieren, in Textilwaschmitteln einzusetzen. Hier sei beispielsweise nur auf die Patentanmeldungen WO 93/06202, WO 94/10282, EP 612 842 und EP 592 265 und auf die in diesen Druckschriften zitierte Literatur hingewiesen. Der Wirkungsschwerpunkt dieser Substanzen wird bei der Dispergierwirkung gegenüber Pigmenten (primäre Waschwirkung) und in der Verhinderung von Ablagerungen (sekundäre Waschwirkung) gesehen.

Als Bleichmittel werden in den Textilwaschmitteln überwiegend Sauerstoffbleichmittel eingesetzt, in erster Linie anorganische Peroxoverbindungen, wie Natriumperborat oder Natriumpercarbonat, doch sind für diesen Zweck auch organische Peroxoverbindungen, beispielsweise Peroxocarbonsäuren vorgeschlagen worden. Die anorganischen Peroxoverbindungen, die in Wasser Wasserstoffperoxid freisetzen, werden oft zusammen mit Aktivatoren verwendet, die die Wirksamkeit des Wasserstoffperoxids bei niedrigen Temperaturen erhöhen. Um einen vorzeitigen Zerfall der Peroxoverbindungen bei der Lagerung des Waschmittels und in der Waschlauge zu verhindern, enthalten bleichende Waschmittel und Bleichhilfsmittel zusätzlich Stabilisatoren für die Peroxoverbindungen. Es handelt sich dabei in erster Linie um Schwermetallkomplexbildner, wie Ethylendiamintetraessigsäure, Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure und andere Polyphosphonsäuren bzw. die Salze dieser Säuren. Die Verwendung dieser Komplexbildner erfordert jedoch häufig Kompromisse bei anderen Eigenschaften der Waschmittel, so daß für diese Komplexbildner nach Austauschsubstanzen, die diese Nachteile nicht aufweisen, gesucht wird.

Eine der Aufgaben auch der vorliegenden Erfindung war es, Verbesserungen bei der Stabilisierung der Bleichmittel im Textilwaschprozeß zu finden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren zu polymerer Aminodicarbonsäure hydrolysierbare Vorläufer zur Stabilisierung von Peroxoverbindungen in bleichenden Textilwaschmitteln, Bleichmitteln oder Bleichlaugen für die Textilbehandlung verwendet werden. Diese Verwendung besteht darin, den bleichenden Waschmitteln, den Bleichhilfsmitteln oder den Laugen die polymeren Aminodicarbonsäuren oder deren Salze oder Vorläufer in einer für den Zweck der Stabilisierung der Peroxoverbindung ausreichenden Menge zur Stabilisierung zuzusetzen.

Der Vorteil der neuen Verwendung liegt darin, daß auf die Verwendung der bisher üblichen Peroxidstabilisatoren weitgehend bis vollständig verzichtet werden kann, so daß die mit diesen Verbindungen verbundenen Nachteile vermieden werden. Überraschenderweise kann durch Verwendung der polymeren Aminodicarbonsäuren sogar eine höhere Stabilisierung erreicht werden, als mit bekannten Stabilisatoren.

Bei den erfindungsgemäß verwendeten polymeren Aminodicarbonsäuren handelt es sich formal um Polykondensationsprodukte von Aminodicarbonsäuren, wie beispielsweise Asparaginsäure und Glutaminsäure, entweder allein oder zusammen mit anderen polykondensierbaren Monomereinheiten, wie etwa Aminocarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, Diaminen und Diolen. Darüber hinaus können die polymeren Aminodicarbonsäuren an den funktionellen Gruppen substituiert sein, beispielsweise durch Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Alkoxyalkylgruppen. Erfindungsgemäß brauchbar sind vorzugsweise solche polymeren Aminodicarbonsäuren, die wenigstens 50 Mol %, insbesondere wenigstens 80 Mol % an gegebenenfalls substituierten Aminodicarbonsäureneinheiten im Molekül enthalten. Besonders bevorzugt werden wiederum solche polymeren Aminodicarbonsäuren, die als Aminodicarbonsäureneinheiten Asparaginsäuregruppen, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, enthalten. In gleicher Weise können die löslichen Salze dieser Polymeren oder aber Vorläufer dieser Polymeren, die erst mit Wasser zu den polymeren Aminodicarbonsäuren oder deren Salzen hydrolysieren, verwendet werden.

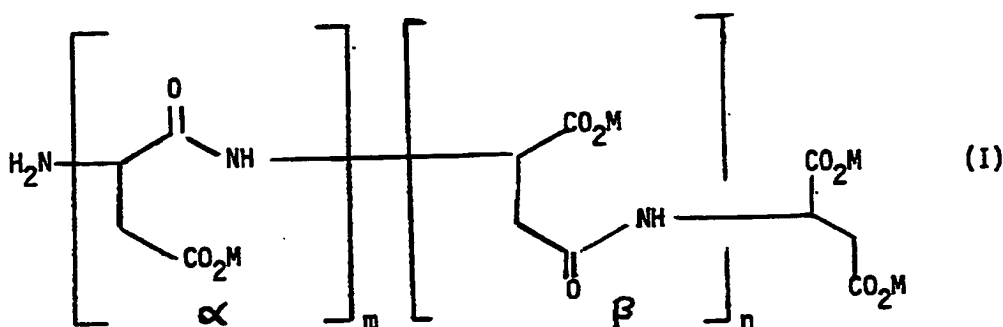
Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten polymeren Aminodicarbonsäuren ist in zahlreichen Literaturstellen beschrieben worden, so daß es an dieser Stelle genügt, beispielhaft auf die in den obengenannten Patentanmeldungen sowie in der europäischen Patentanmeldung EP 256 366 und in der Arbeit von J. Kovacs et al (Journal Organische Chemie 26, 1084—1091 (1961)) genannten Herstellverfahren hinzuweisen.

Besondere Bedeutung besitzen dabei die Herstellung durch thermische Polykondensation von Aminodicarbonsäuren, gewünschtenfalls unter Zusatz von Säuren, Polyolen und/oder Polyaminen mit nachfolgender Hydrolyse cyclischer Teilstrukturen und gegebenenfalls Neutralisation, sowie die Herstellung durch Polykondensation von Maleinsäuremonoammoniumsalz gegebenenfalls unter Zusatz von Säure und mit nachfolgender Hydrolyse und Neutralisation.

Besonders bevorzugt werden für die erfindungsgemäße Verwendung Polyasparaginsäuren, die dementsprechend durch Polykondensation von D-, L- oder D,L-Asparaginsäure unter Zusatz von Säure oder aber durch Polykondensation von Maleinsäuremonoammoniumsalz gegebenenfalls unter Säurezusatz und jeweils anschlie-

Bende Hydrolyse und gegebenenfalls Neutralisation des intermediär gebildeten Polysuccinimids hergestellt werden.

In der P Iyasparaginsäure bzw. deren Salz n können die Monomereinheiten je nach Verknüpfungsart als α - oder β -Form vorliegen, w bei sich folgender prinzipieller Aufbau mit gegebenenfalls unterschiedlichem α/β -V rhältnis ergibt:



M = H, Alkalimetall

Die Molekulargewichte der erfindungsgemäß verwendeten polymeren Aminodicarbonsäuren können in weiten Grenzen schwanken. Vorzugsweise werden Polymere mit Molekulargewichten zwischen etwa 1000 und etwa 30 000 g/Mol, insbesondere solche mit Molekulargewichten zwischen etwa 2000 g/Mol und etwa 20 000 g/Mol, jeweils bezogen auf die sauren Formen, verwendet. Die Molekulargewichte lassen sich durch entsprechende Führung der Polykondensationsreaktion einstellen.

Die stabilisierende Wirkung der polymeren Aminodicarbonsäuren ist weitgehend unabhängig von der Zusammensetzung der Waschmittel oder Waschlauge, in denen sie verwendet werden. So können in den Waschmitteln die Inhaltsstoffe verwendet werden, die auch sonst in diesen Waschmitteln üblich sind. Andererseits kann die Wahl bestimmter Inhaltsstoffe vorteilhaft sein, wenn sich ein synergistisches Zusammenwirken mit bestimmten Inhaltsstoffen der Waschmittel ergibt. Dieses synergistische Zusammenwirken muß nicht auf die erfindungsgemäße Wirkung beschränkt sein.

Zur erfindungsgemäßen Verwendung der polymeren Aminodicarbonsäuren werden den Wasch- oder Bleichmitteln oder den Laugen vorzugsweise etwa 1 Gew.-% bis etwa 10 Gew.-% an diesen Polymeren bezogen auf das Gesamtgewicht des fertigen Mittels bzw. auf die in der fertigen Lauge insgesamt enthaltenen Wirkstoffe zugesetzt. Insbesondere beträgt die zugesetzte Menge an diesen Polymeren 2 Gew.-% bis 7 Gew.-%.

Bei den Bleichwirkstoffen, auf die sich die stabilisierende Wirkung der erfindungsgemäß verwendeten polymeren Aminodicarbonsäuren bezieht, handelt es sich um Bleichmittel, die aktiven Sauerstoff enthalten. Besondere Bedeutung kommt dabei den anorganischen Bleichmitteln zu, die den aktiven Sauerstoff derart gebunden enthalten, daß beim Auflösen dieser Wirkstoffe in Wasser Wasserstoffperoxid freigesetzt wird. Wichtigste Vertreter dieser Substanzklasse sind die Perborate, insbesondere Natriumperborattetrahydrat und Natriumperboratmonohydrat, sowie das als Natriumpercarbonat bezeichnete Peroxyhydrat des Natriumcarbonats. Andere derartige Bleichmittel sind die Peroxyhydrate der verschiedenen Phosphate sowie das Peroxyhydrat des Harnstoffs. Als weitere geeignete Sauerstoffbleichmittel sind Peroxyhydrate von organischen Salzen, beispielsweise Natriumcitrat-Peroxyhydrat, und die Peroxycarbonsäuren zu nennen, insbesondere die festen, weitgehend wasserunlöslichen Peroxycarbonsäuren vom Typ der Diperoxy-alpha, omega-alkandicarbonsäuren sowie N-substituierte Omega-Aminoalkanperoxycarbonsäuren. Vorzugsweise werden die polymeren Aminodicarbonsäuren zur Stabilisierung von Natriumperboraten oder von Natriumpercarbonat verwendet.

Der Gehalt an Bleichmitteln liegt in bleichenden Waschmitteln vorzugsweise zwischen etwa 5 und etwa 30 Gew.-%, insbesondere zwischen etwa 10 und etwa 25 Gew.-%. In reinen Bleichmitteln, die auch als Zusatzmittel zu Waschflotten gebraucht werden, liegt der Gehalt üblicherweise höher, vorzugsweise zwischen etwa 40 und etwa 90 Gew.-%.

Neben Peroxoverbindungen, die beim Auflösen in Wasser Wasserstoffperoxid freisetzen, können die bleichenden Waschmittel, Bleichhilfsmittel und bleichenden Waschlauge, in denen die polymeren Aminodicarbonsäuren erfindungsgemäß verwendet werden, sogenannte Bleichaktivatoren enthalten. Es handelt sich dabei vor allem um N-Acyl- und O-Acylverbindungen, die in der Lage sind, in der Bleichlauge mit Wasserstoffperoxid zu stärker bleichwirksamen Peroxycarbonsäuren zu reagieren. Die stabilisierende Wirkung der erfindungsgemäß verwendeten Polymeren erstreckt sich auch auf diese so gebildeten Persäuren, ohne daß es auf die Verwendung bestimmter Aktivatoren ankäme. Geeignete Aktivatoren sind in großer Zahl in der Literatur beschrieben worden und umfassen Aktivatoren mit kurzkettigen Acylresten wie Tetraacetylenylendiamin, Tetraacetylglukoluril und Pentaacetylglucose ebenso wie Aktivatoren mit langkettigen Acylresten wie Isononanoyloxybenzolsulfonat. Der Aktivatorgehalt wird im allgemeinen so gewählt, daß er ausreicht, etwa 10 bis etwa 50 Gew.-% des freigesetzten Wasserstoffperoxids in der Waschlauge zu aktivieren.

Üblicherweise enthalten bleichende Waschmittel und Waschlauge, in denen die erfindungsgemäße Verwendung stattfindet, als weitere Wirkstoffe Buildersubstanzen, Tenside und gegebenenfalls weitere Wirk- und Hilfsstoffe. Doch können auch reine Bleichhilfsmittel weitere Substanzen außer dem Bleichmittel und dem Stabilisator enthalten. Als weitere Inhaltsstoffe sind insbesondere Vergrauungsinhibitoren, Schaumregulatoren,

optisch Aufheller, textilweichmachende Stoffe, Neutralsalze, Enzyme, Duftstoffe und Farbstoffe zu erwähnen. Weitere Hilfsmittel, beispielsweise für flüssige Waschmittel, sind Hydrotrope und organische Lösungsmittel.

Unter Buildersubstanzen, auch als Gerüstsubstanzen bezeichnet, versteht man heute im engeren Sinne schwach sauer, neutral oder alkalisch reagierende lösliche und/oder unlösliche Verbindungen, die Eigenschaft haben, Calcium- und gegebenenfalls Magnesiumionen auszufällen oder komplex zu binden. Bevorzugt werden hier, wie auch bei den Tensiden, die ökologisch unbedenklichen Verbindungen.

Als Builder finden sich heute in Waschmitteln in erster Linie die feinkristallinen synthetischen wasserhaltigen Zeolithe, insbesondere die Zeolithe der Typen A, X und P, die in der Lage sind, Calcium und Magnesiumionen durch Ionenaustausch zu binden und die Waschwirkung der Tenside zu unterstützen. Geeignet sind ebenfalls amorphe Alumosilikate sowie andere amorphe oder kristalline Silikate mit Austauschkapazität.

Als weitere Builderbestandteile, die insbesondere zusammen mit den Zeolithen eingesetzt werden können, kommen (co-)polymere Polycarboxylate in Betracht, wie Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymere aus Acrylsäure und Maleinsäure, vorzugsweise solche mit 50% bis 10% Maleinsäure. Das Molekulargewicht der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1 000 und 100 000, das der Copolymeren zwischen 2 000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist ein Molekulargewicht von 50 000 bis 100 000 auf. Besonders bevorzugt werden auch Terpolymere, die aus Acrylsäure, Maleinsäure und Vinylacetat mit nachfolgender Verseifung erhältlich sind. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylether, in denen der Anteil der Säure mindestens 50% beträgt. Brauchbar sind ferner Polyacetalcarbonsäuren, wie sie beispielsweise in den US-Patentschriften 4,144,226 und 4,146,495 beschrieben sind, sowie polymere Säuren, die durch Polymerisation von Acrolein und anschließende Disproportionierung mittels Alkalien erhalten werden und aus Acrylsäureeinheiten und Vinylalkoholeinheiten bzw. Acroleinseinheiten aufgebaut sind.

Brauchbare niedermolekulare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure und Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist.

In Fällen, in denen ein Phosphatgehalt toleriert wird, werden auch Phosphate als Buildersubstanzen verwendet, insbesondere Pentanatriumtriphosphat, gegebenenfalls auch Pyrophosphate sowie Orthophosphate, die in erster Linie als Fällungsmittel für Wasserhärte wirken.

Geeignete anorganische, nicht komplexbildende Buildersalze sind die auch als "Waschkalkalien" bezeichneten Bicarbonate, Carbonate, Borate oder Silikate der Alkalien. Von den Alkalisilikaten sind vor allem die Natriumsilikate mit einem Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ wie 1 : 1 bis 1 : 3,5 sowie die kristallinen Natriumdisilikate mit Schichtstruktur zu erwähnen.

Soweit die erfindungsgemäß wirksamen polymeren Aminodicarbonsäuren neben ihrer peroxidstabilisierenden Wirkung auch Builder- oder Cobuilderwirkung aufweisen, kann auch ein Teil der in den Waschmitteln ansonsten nötigen Buildersubstanzen entfallen. Der Gehalt an Buildersubstanzen liegt bei bleichenden Textilwaschmitteln üblicherweise zwischen etwa 10 und etwa 50 Gew.-%, insbesondere zwischen etwa 15 und etwa 40 Gew.-%, kann aber in Sonderfällen auch über oder unter diesen Werten liegen und gegebenenfalls, etwa bei flüssigen Waschmitteln oder bei Bleichhilfsmitteln, gänzlich fehlen.

Als Tenside kommen ebenfalls alle in Wasch- oder Reinigungsmitteln üblichen Tenside in Betracht, d. h. anionische, nichtionische, zwitterionische und kationische Tenside. Bevorzugt werden allerdings anionische und nichtionische Tenside und Gemische aus Tensiden dieser beiden Klassen eingesetzt. Die Art des Tensids und der Tensidgehalt hängen in erster Linie vom Einsatzbereich der Mittel ab. Während Bleichhilfsmittel vielfach ganz ohne Tensid auskommen, ist der Tensidgehalt in Textilwaschmitteln höher und schließt im allgemeinen nichtionische und anionische Tenside ein. In Bezug auf das gesamte Waschmittel liegt der Anteil der Tenside üblicherweise zwischen etwa 4 Gew.-% und etwa 30 Gew.-%, insbesondere zwischen etwa 6 Gew.-% und etwa 25 Gew.-%, wobei aber auch Werte oberhalb und unterhalb dieser Grenzen möglich sind.

Als anionische Tenside eignen sich beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate. Als Tenside vom Sulfonattyp kommen Alkylbenzolsulfonate (C_9 — C_{15} -Alkyl) und Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12} — C_{18} -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C_{12} — C_{18} -Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation und anschließende Hydrolyse bzw. Neutralisation oder durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind, sowie die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z. B. die α -sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, sowie die Sulfobernsteinsäureester und die sulfonylierten Glycerinester gesättigter Fettsäuren.

Geeignete Tenside vom Sulfatyp sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, d. h. aus Fettalkoholen, z. B. Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol, oder den C_{10} — C_{20} -Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten langkettigen primären und sekundären Alkohole (Ethersulfate) sind geeignet. Ebenso eignen sich sulfatierte Fettsäuremonoglyceride.

Ferner sind z. B. Seifen aus natürlichen oder synthetischen, vorzugsweise gesättigten Fettsäuren brauchbar. Geeignet sind insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren abgeleitete Seifengemische. Bevorzugt sind solche, die zu 50 bis 100% aus gesättigten C_{12} — C_{18} -Fettsäureseifen und zu 0 bis 50% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind.

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin vorliegen. Vorzugsweise werden die Natriumsalze

eingesetzt.

Als nichtionische Tenside sind vor allem die Anlagerungsprodukte von 1 bis 40, vorzugsweise 2 bis 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol einer langkettigen aliphatischen Verbindung mit im wesentlichen 10 bis 20 Kohlenstoffatomen aus der Gruppe der Alkohole, Carbonsäuren, Fettamine, Carbonsäureamide oder Alkansulfonamide für die erfindungsgemäßen Waschmittel brauchbar. Besonders wichtig sind die Anlagerungsprodukte von 8 bis 20 Mol Ethylenoxid an primäre Alkohole, wie z. B. an Kokos- oder Talgfettalkohole, an Oleylalkohol, an Oxoalkohole, oder an sekundäre Alkohole mit 8 bis 18, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen. Brauchbar sind auch die entsprechenden Alkoxylierungsprodukte, die neben Ethylenoxid auch Propylenoxid angelagert enthalten.

Neben den wasserlöslichen nichtionischen Tensiden sind auch nicht bzw. nicht vollständig wasserlösliche Polyglykolether mit 2 bis 7 Ethylenglykoletherresten im Molekül von Interesse, insbesondere, wenn sie zusammen mit wasserlöslichen, nichtionischen oder anionischen Tensiden eingesetzt werden.

Als nichtionische Tenside können auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $R-O-(G)_x$ eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet, G ein Symbol ist, das für eine Glykose-Einheit mit 5 oder 6 C-Atomen steht, und der Oligomerisierungsgrad x zwischen 1 und 10 liegt. Besonders bevorzugt werden dabei die sogenannten Alkylglucoside, bei denen G eine Glucoseeinheit darstellt, insbesondere diejenigen, bei denen x Werte zwischen 1 und 3 aufweist.

Ferner eignen sich als nichtionische Tenside langkettige Aminoxide und Polyhydroxyfettsäureamide, wie sie durch reduktive Aminierung von Monosacchariden mit Ammoniak oder niederen Alkylaminen und nachfolgender Acylierung mit Fettsäureestern erhältlich sind.

Als Vergrauungsinhibitoren eignen sich für bleichende Waschmittel vorzugsweise Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und Gemische dieser Verbindungen. Brauchbar sind beispielsweise auch Polymere des Vinylpyrrolidons und hydrophile Polyamide und Polyester.

Als Schaumregulatoren werden in bleichenden Waschmitteln vorzugsweise Seifen mit einem hohen Anteil an C_{18} – C_{24} -Fettsäuren, Organopolysiloxane, Paraffine und langkettige amidische Verbindungen verwendet, wobei es vorteilhaft ist, Gemische verschiedener Regulatoren einzusetzen.

Bei den optischen Aufhellern handelt es sich meist um Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze, sowie um substituierte 4,4'-Distyryl-diphenyle.

Als Enzyme kommen solche aus den Klassen der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cutinasen und Cellulasen und deren Gemische in Betracht. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

Da sich die stabilisierende Wirkung der erfindungsgemäß verwendeten polymeren Aminodicarbonsäuren sowohl in festen als auch in flüssigen, bleichenden Waschmitteln oder Bleichmitteln als auch in den zur Anwendung auf das Textil vorgesehenen Laugen entfaltet, werden die Polymeren üblicherweise bereits den vorkonfektionierten bleichenden Waschmitteln oder Bleichmitteln zugesetzt. Die Waschlaugen entstehen dann durch Auflösung der bleichenden Waschmittel in der nötigen Konzentration in Wasser oder durch Zusatz von Bleichhilfsmitteln zu Lösungen von bleichmittelfreien Waschmitteln in Wasser. Besonders im gewerblichen Bereich ist es aber auch üblich, die Wasch- und Bleichlaugen durch getrennte Dosierung einzelner Bestandteile herzustellen oder aufzufrischen. In diesen Fällen kann auch die Zugabe der erfindungsgemäß verwendeten Polymeren getrennt, entweder in fester Form oder in Form von Stammlösungen erfolgen. In jedem Falle ist die Wirkung der erfindungsgemäß verwendeten Polymeren in der Lauge nicht an besondere Bedingungen, wie etwa besondere Temperaturen oder pH-Werte gebunden.

Beispiele

Die peroxidstabilisierende Wirkung der erfindungsgemäß verwendeten polymeren Aminodicarbonsäuren wurde in der Lösung eines Bleichhilfsmittels in Wasser von 17° deutscher Härte geprüft, der zur Auslösung der Peroxidzerersetzung Kupferionen in einer Menge von 0,64 ppm in Form einer Kupfersulfatlösung zugesetzt wurden. Zum Vergleich wurden anstelle von Polyasparaginsäure polymere Polycarbonsäuren oder Polyphosphonsäuren verwendet. Die Gehalte in den untersuchten Lösungen ergeben sich aus der folgenden Tabelle 1.

Tabelle 1

Beispiel	Inhaltsstoffe	Gehalt in Gramm pro Liter
1	NaBO ₃ x 4H ₂ O	1,00
2	NaBO ₃ x 4H ₂ O Maleinsäure - Acrylsäure - Copolymer - Na-Salz	1,00 0,2225
3	NaBO ₃ x 4H ₂ O Maleinsäure - Acrylsäure - Copolymer - Na-Salz Diethylentriaminpenta- methylenphosphonat	1,00 0,2225 0,025
4	NaBO ₃ x 4H ₂ O Polyasparaginsäure (Mol-Gew. 2500) hergestellt gemäß EP 256 366	1,00 0,2225
5	NaBO ₃ x 4H ₂ O Polyasparaginsäure (Mol-Gew. 17000) hergestellt gemäß J. Org. Chem. <u>26</u> , 1084 (1961)	1,00 0,2225

500 ml der Bleichlösung wurden nach Zusatz der Kupferlösung in einem 2-l-Glaskolben unter Rühren auf 60°C erwärmt und bei dieser Temperatur 30 Minuten gehalten. Während des Aufheizens und bei 60°C wurden wiederholt Proben gezogen und iodometrisch auf ihren Gehalt an Aktivsauerstoff geprüft. Die folgende Tabelle 2 enthält die gefundenen Aktivsauerstoffgehalte als Relativwerte, bezogen auf die Werte bei 20°C als 100%. Aus den Untersuchungsergebnissen wird die stabilisierende Wirkung der erfindungsgemäß verwendeten polymeren Aminodicarbonsäuren unmittelbar deutlich.

Tabelle 2

Temperatur	Aktivsauerstoffgehalte (relativ in %)					
	1	2	3	4	5	
20 °C	100	100	100	100	100	5
30 °C	99,4	99,8	100	100	98,8	10
40 °C	98,7	98,8	99,4	98,2	98,8	
50 °C	89,4	94,5	98,7	98,2	98,2	15
60 °C	19,9	61,3	98,7	97,5	92,6	
10 Min. bei 60 °C	2,5	23,9	98,1	97,5	86,5	
20 Min. bei 60 °C	1,8	8,0	96,9	97,5	83,4	20
30 Min. bei 60 °C	-	4,3	94,4	97,5	77,3	

Patentansprüche

1. Verwendung von polymerer Aminodicarbonsäure oder deren Salz oder Vorläufer in bleichenden Waschmitteln, Bleichmitteln oder Bleich- oder Waschlaugen für die Textilbehandlung zur Stabilisierung enthaltener Peroxobleichmittel.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der polymeren Aminodicarbonsäure oder deren Salz oder Vorläufer um ein Polymeres handelt, daß zu einem wesentlichen Teil aus Asparaginsäure oder Glutaminsäureeinheiten oder deren Vorläufereinheiten besteht.
3. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das verwendete Polymer zu mehr als 50 Mol %, vorzugsweise zu mehr als 80 Mol % aus Einheiten der Asparaginsäure besteht.
4. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das verwendete Polymer durch Polykondensation von Asparaginsäure und anschließende Hydrolyse des gebildeten Polysuccinimids sowie gegebenenfalls Neutralisation hergestellt worden ist.
5. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das verwendete Polymer durch Polykondensation von Maleinsäuremonoammoniumsalz und anschließende Hydrolyse des gebildeten Polysuccinimids sowie gegebenenfalls Neutralisation hergestellt worden ist.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß dem bleichenden Textilwaschmittel, dem Bleichmittel bzw. der Lauge 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 Gew.-% bis 7 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels bzw. des Gesamtgewichts der enthaltenen Wirkstoffe, an polymerer Aminodicarbonsäure oder deren Salzen oder Vorläufern zugesetzt wird.
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der stabilisierten Perverbindung um Natriumperborattetrahydrat, Natriumperboratmonohydrat, Natriumpercarbonat, Wasserstoffperoxid oder Gemische dieser Perverbindungen handelt.

- Leerseite -

The Use of Polymeric Aminodicarboxylic Acids in Detergents

This invention relates to the use of polymeric aminodicarboxylic acids and sodium salts and precursors thereof in bleaching laundry detergents, bleaching auxiliaries and washing and bleaching liquors for textiles of the type used in the home and in the institutional sector.

5 Modern bleaching laundry detergents contain builders, surfactants and bleaching agents as key components. Whereas surfactants generally perform the function of wetting the laundry to be washed and detaching and dispersing fatty soils, the principal function of builders is to counteract the adverse effects of water hardness which are reflected in incrustations on the
10 fabrics, in deposits on the heating elements of the washing machine and in a deterioration in all-round washing performance. Whereas soluble silicates, borates and above all polymeric phosphates were previously used as builders, water-insoluble zeolites and polymeric polycarboxylic acids or salts thereof have mainly been used as builders in detergents in recent years. The
15 use of zeolites in conjunction with co-builders, for example polymeric polycarboxylic acids, which improve the effectiveness of the zeolites, is particularly common. It has recently been proposed to use polymeric aminodicarboxylic acids and salts or even precursors thereof, which hydrolyze in water to form the polymeric aminodicarboxylic acids, as builders
20 or co-builders in laundry detergents (cf. for example WO 93/06202, WO 94/10282, EP 612 842, EP 592 265 and the literature cited in these documents). The effectiveness of these substances lies for the most part in their dispersing effect on pigments (single cycle washing performance) and in the prevention of deposits (multiple cycle washing performance).

25 Oxygen bleaching agents, above all inorganic peroxo compounds, such as sodium perborate or sodium percarbonate, are mainly used as bleaching agents in laundry detergents, although organic peroxo compounds,

for example peroxocarboxylic acids, have also been proposed for this purpose. The inorganic peroxy compounds, which release hydrogen peroxide in water, are often used together with activators which increase the effectiveness of the hydrogen peroxide at low temperatures. In order to prevent premature decomposition of the peroxy compounds during storage of the detergent and in the wash liquor, bleaching detergents and bleaching aids additionally contain stabilizers for the peroxy compounds. These stabilizers are, above all, heavy metal complexing agents, such as ethylenediamine tetraacetic acid, ethylenediamine tetramethylene phosphonic acid and other polyphosphonic acids and salts of these acids. Unfortunately, the use of these complexing agents often entails compromises in regard to other properties of the detergents, so that substitutes without any of these disadvantages are being sought for these complexing agents.

One of the problems addressed by the present invention was to improve stabilization of the bleaching agents in the washing process.

According to the invention, the solution to this problem is characterized by the use of polymeric aminodicarboxylic acids, salts thereof or precursors thereof hydrolyzable to polymeric aminodicarboxylic acid for stabilizing peroxy compounds in bleaching laundry detergents, bleaching agents or bleaching or washing liquors for the treatment of fabrics. This use comprises adding the polymeric aminodicarboxylic acids or their salts or precursors to the bleaching agents or the liquors in a quantity sufficient to stabilize the peroxy compound.

The advantage of the new compound is that there is now no need or hardly any need to use conventional peroxide stabilizers so that the disadvantages of these compounds are avoided. Surprisingly, it is possible by using the polymeric aminodicarboxylic acids to achieve greater stabilization than with known stabilizers.

Formally, the polymeric aminodicarboxylic acids used in accordance with the invention are polycondensation products of aminodicarboxylic acids,

for example aspartic acid and glutamic acid, either on their own or together with other polycondensable monomer units, for example aminocarboxylic acids, hydroxycarboxylic acids, diamines and diols. In addition, the polymeric aminodicarboxylic acids may be substituted at the functional groups, for example by alkyl, hydroxyalkyl or alkoxyalkyl groups. According to the invention, polymeric aminodicarboxylic acids containing at least 50 mole-% and, more particularly, at least 80 mole-% of optionally substituted aminodicarboxylic acid units in the molecule are preferably used. Polymeric aminodicarboxylic acids containing optionally substituted aspartic acid groups as the aminodicarboxylic acid units are particularly preferred. Soluble salts of these polymers or precursors of these polymers, which hydrolyze with water to form the polymeric aminodicarboxylic acids or salts thereof, may also be used.

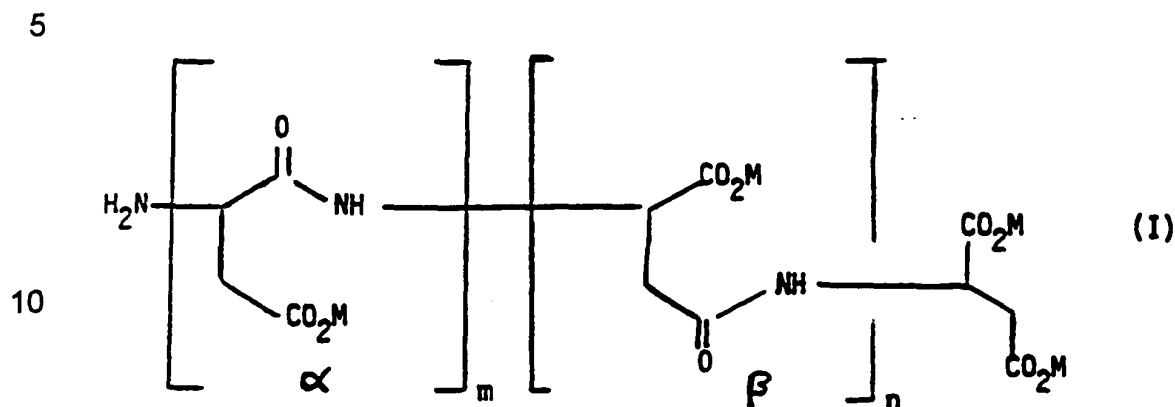
The production of the polymeric aminodicarboxylic acids used in accordance with the invention has been described in numerous literature references so that it is sufficient at this juncture to refer, for example, to the production processes disclosed in the above-cited patent applications, in European patent application EP 256 366 and in the Article by J. Kovacs et al. (*Journal Organische Chemie* **26**, 1084-1091 (1961)).

Particular significance is attributed to their production by thermal polycondensation of aminodicarboxylic acids, optionally in the presence of acids, polyols and/or polyamines, subsequent hydrolysis of cyclic partial structures and - optionally - neutralization and to their production by polycondensation of maleic acid monoammonium salt, optionally in the presence of acid, subsequent hydrolysis and neutralization.

Polyaspartic acids are particularly preferred for the use according to the invention, being produced accordingly by polycondensation of D-, L- or D,L-aspartic acid in the presence of acid or by polycondensation of maleic acid monoammonium salt, optionally in the presence of acid, subsequent hydrolysis and - optionally - neutralization of the polysuccinimide formed as

intermediate.

Depending on the type of linkage, the monomer units may be present in the α -form or the β -form in the polyaspartic acid or its salts, resulting in the following basic structure with possibly different α -to- β ratios:



M = H, alkali metal

15

The molecular weights of the polymeric aminodicarboxylic acids used in accordance with the invention may vary within wide limits. Polymers with molecular weights of about 1,000 to about 30,000 g/mole are preferably used, those with molecular weights of about 2,000 g/l mole to about 20,000 g/mole (based on the acidic forms) being particularly preferred. The molecular weights can be adjusted by corresponding management of the polycondensation reaction.

The stabilizing effect of the polymeric aminodicarboxylic acids is largely independent of the composition of the detergents or wash liquors in which they are used. Thus, typical detergent ingredients may be used in the detergents. On the other hand, it can be of advantage to select specific ingredients to act synergistically together with certain ingredients of the detergents. This synergistic action is not confined to the effect according to the invention.

30

For the use of the polymeric aminodicarboxylic acids in accordance

with the invention, quantities of about 1% by weight to about 10% by weight of these polymers, based on the total weight of the final detergent or on the total active substances present in the final liquor, are preferably added to the detergents or bleaching agents or to the liquors. In a particularly preferred
5 embodiment, the polymers are added in a quantity of 2% by weight to 7% by weight.

The bleaching agents on which the stabilizing effect of the polymeric aminodicarboxylic acids used in accordance with the invention is exerted are bleaching agents which contain active oxygen. Particular significance is
10 attributed to inorganic bleaching agents in which the active oxygen is combined in such a way that hydrogen peroxide is released when these active substances dissolve in water. The most important representatives of this class of compounds are the perborates, more particularly sodium perborate tetrahydrate and sodium perborate monohydrate, and the
15 peroxohydrate of sodium carbonate known as sodium percarbonate. Other bleaching agents of this type are the peroxo hydrates of the various phosphates and the peroxohydrate of urea. Other suitable oxygen bleaching agents are peroxohydrates of organic salts, for example sodium citrate peroxohydrate, and peroxycarboxylic acids, more particularly solid, substan-
20 tially water-insoluble peroxycarboxylic acids of the diperoxy- α,ω -alkane dicarboxylic acid type, and N-substituted ω -aminoalkane peroxycarboxylic acids. The polymeric aminodicarboxylic acids are preferably used to stabilize sodium perborates or sodium percarbonate.

The content of bleaching agents in bleaching detergents is preferably
25 between about 5 and about 30% by weight and more preferably between about 10 and about 25% by weight. In pure bleaching agents, which are used as additives in wash liquors, the content is normally higher, preferably between about 40 and about 90% by weight.

Besides peroxo compounds, which release hydrogen peroxide on
30 dissolution in water, the bleaching detergents, bleaching agents and

bleaching wash liquors in which the polymeric aminodicarboxylic acids are used in accordance with the invention may contain so-called bleach activators. These bleach activators are, above all, N-acyl and O-acyl compounds which are capable of reacting with hydrogen peroxide in the bleach liquor to form peroxycarboxylic acids with a relatively strong bleaching effect. The stabilizing effect of the polymers used in accordance with the invention also extends to the peracids thus formed without any need to use certain activators. Suitable activators have been described in large numbers in the literature and include activators containing short-chain acyl groups, such as tetraacetyl ethylenediamine, tetraacetyl glycol uril and pentaacetyl glucose, and activators containing long-chain acyl groups, such as isononanoyloxybenzene sulfonate. The activator content is generally selected so that it is sufficient to activate about 10 to about 50% by weight of the hydrogen peroxide released in the wash liquor.

Bleaching detergents and wash liquors in which the polymeric aminodicarboxylic acids are used in accordance with the invention normally contain builders, surfactants and optionally other auxiliaries and additives as further ingredients. However, even pure bleaching auxiliaries may contain other substances than just the bleaching agent and the stabilizer. Other ingredients include, in particular, redeposition inhibitors, foam regulators, optical brighteners, fabric softeners, neutral salts, enzymes, perfumes and dyes. Other auxiliaries, for example for liquid detergents, are hydrotropes and organic solvents.

Today, builders in the narrower sense are understood to be soluble and/or insoluble compounds with a mildly acidic, neutral or alkaline reaction which have the ability to precipitate or complex calcium and optionally magnesium ions. As with surfactants, ecologically safe compounds are preferred.

The builders used in modern detergents are, above all, finely crystalline, synthetic water-containing zeolites, more particularly zeolites of

the A, X and P types, which are capable of binding calcium and magnesium ions by ion exchange and of supporting the washing effect of the surfactants. Amorphous aluminosilicates and other amorphous or crystalline silicates with an exchange capacity are also suitable.

5 Other builder components which may be used in particular together with the zeolites include (co)polymeric polycarboxylates, such as polyacrylates, polymethacrylates and, more particularly, copolymers of acrylic acid and maleic acid, preferably those containing 50% to 10% of maleic acid. The molecular weight of the homopolymers is generally between 1,000 and
10 100,000 while the molecular weight of the copolymers is generally between 2,000 and 200,000 and preferably between 50,000 and 120,000, based on the free acid. A particularly preferred acrylic acid/maleic acid copolymer has a molecular weight of 50,000 to 100,000. Terpolymers obtainable from acrylic acid, maleic acid and vinyl acetate with subsequent saponification are also
15 particularly preferred. Suitable, but less preferred compounds of this class are copolymers of acrylic acid or methacrylic acid with vinyl ethers, such as vinyl methyl ether, in which the acid makes up at least 50%. The polyacetal carboxylic acids described, for example, in US-PSS 4,144,226 and 4,146,495 are also suitable, as are polymeric acids which are obtained by polymeriza-
20 tion of acrolein and subsequent disproportionation with alkalis and which are made up of acrylic acid units and vinyl alcohol units or acrolein units.

Useful low molecular weight organic builders are, for example, polycarboxylic acids, such as citric acid and nitrilotriacetic acid (NTA), which are preferably used in the form of their sodium salts, providing their use is not
25 ecologically objectionable.

In cases where a phosphate content is tolerated, phosphates, more particularly pentasodium triphosphate, and even pyrophosphates and orthophosphates, which mainly act as precipitants for water hardness, are also used as builders.

30 Suitable inorganic non-complexing builder salts are the bicarbonates,

carbonates, borates or silicates of the alkali metals which are also known as "washing alkalis". Of the alkali metal silicates, sodium silicate with an $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ ratio of 1:1 to 1:3.5 and crystalline sodium disilicates with a layer structure are mentioned in particular. Combinations of sodium carbonate and sodium silicate are often used as builders, particularly in detergents containing little or no phosphate or zeolite, in which case both substances may even be granulated together.

Where the polymeric aminodicarboxylic acids used in accordance with the invention show builder or co-builder activity in addition to their peroxide-stabilizing effect, part of the builders otherwise necessary in the detergents may even be dispensed with. The content of builders in bleaching laundry detergents is normally between about 10 and about 50% by weight and, more particularly, between about 15 and about 40% by weight. In special cases, however, the builders may even be present in larger or smaller quantities and, in some cases, for example in liquid detergents or bleaching auxiliaries, may even be absent altogether.

Suitable surfactants are the surfactants normally used in detergents, i.e. anionic, nonionic, zwitterionic and cationic surfactants. However, anionic and nonionic surfactants and mixtures thereof are preferably used. The type of surfactant used and its content are primarily determined by the particular application envisaged. Whereas bleaching auxiliaries can often be totally surfactant-free, the surfactant content of laundry detergents is relatively high and generally includes both nonionic and anionic surfactants. Based on the detergent as a whole, the percentage surfactant content is normally between about 4% by weight and about 30% by weight and, more particularly, between about 6% by weight and about 5% by weight, although contents above and below these limits are also possible.

Suitable anionic surfactants are, for example, those of the sulfonate and sulfate type. Suitable surfactants of the sulfonate type are alkyl benzene sulfonates (C_{9-15} alkyl) and olefin sulfonates, i.e. mixtures of alkene and

hydroxyalkane sulfonates, and the disulfonates obtained, for example, from C_{12-18} monoolefins with an internal or terminal double bond by sulfonation with gaseous sulfur trioxide and subsequent alkaline or acidic hydrolysis of the sulfonation products. Also suitable are alkane sulfonates obtainable from C_{12-18} alkanes by sulfochlorination or sulfoxidation and subsequent hydrolysis or neutralization or by addition of bisulfites to olefins and esters of α -sulfofatty acids (ester sulfonates), for example α -sulfonated methyl esters of hydrogenated coconut oil, palm kernel oil or tallow fatty acids, and the sulfosuccinic acid esters and sulfonated glycerol esters of saturated fatty acids.

Suitable surfactants of sulfate type are sulfuric acid monoesters of primary alcohols of natural and synthetic origin, i.e. of fatty alcohols, for example cocofatty alcohols, tallow fatty alcohols, oleyl alcohol, lauryl, myristyl, palmityl or stearyl alcohol, or the C_{10-20} oxoalcohols and sulfuric acid monoesters of secondary alcohols with the same chain length. Sulfuric acid monoesters of long-chain primary and secondary alcohols ethoxylated with 1 to 6 moles of ethylene oxide (ether sulfates) are also suitable, as are sulfated fatty acid monoglycerides.

Other suitable anionic surfactants are, for example, soaps of natural or synthetic, preferably saturated, fatty acids. Soap mixtures derived from natural fatty acids, for example coconut oil, palm kernel oil or tallow fatty acids, are particularly suitable. Soap mixtures of which 50 to 100% consist of saturated C_{12-18} fatty acid soaps and 0 to 50% of oleic acid soap are preferred.

The anionic surfactants may be used in the form of their sodium, potassium and ammonium salts and as soluble salts of organic bases, such as mono-, di- or triethanolamine. The sodium salts are preferably used.

Suitable nonionic surfactants for the detergents according to the invention are, above all, products of the addition of 1 to 40 moles and preferably 2 to 20 moles of ethylene oxide to 1 mole of a long-chain aliphatic

compound essentially containing 10 to 20 carbon atoms from the group consisting of alcohols, carboxylic acids, fatty amines, carboxylic acid amides or alkanesulfonamides. Products of the addition of 8 to 20 moles of ethylene oxide to primary alcohols, for example to coconut oil or tallow fatty alcohols, to oleyl alcohol, to oxoalcohols and to secondary alcohols containing 8 to 18 and preferably 12 to 18 carbon atoms are particularly important. The corresponding alkoxylation products, which contain added propylene oxide in addition to added ethylene oxide, are also suitable.

Besides water-soluble nonionic surfactants, water-insoluble or substantially water-insoluble polyglycol ethers containing 2 to 7 ethylene glycol ether groups in the molecule are also of interest, particularly if they are used together with water-soluble, nonionic or anionic surfactants.

Other suitable nonionic surfactants are alkyl glycosides corresponding to the general formula $R-O-(G)_x$, where R is a primary linear or 2-methyl-branched aliphatic radical containing 8 to 22 and preferably 12 to 18 carbon atoms, G stands for a glucose unit containing 5 or 6 carbon atoms and the degree of oligomerization x is between 1 and 10. So-called alkyl glucosides, in which G is a glucose unit, particularly those where x assumes a value of 1 to 3, are particularly preferred.

Other suitable nonionic surfactants are long-chain amine oxides and polyhydroxyfatty acid amides obtainable by reductive amination of monosaccharides with ammonia or lower alkyl amines and subsequent acylation with fatty acid esters.

Preferred redeposition inhibitors for bleaching detergents are carboxymethyl cellulose, methyl cellulose, methyl hydroxyethyl cellulose and mixtures of these compounds. Other suitable redeposition inhibitors are, for example, polymers of vinyl pyrrolidone and hydrophilic polyamides and polyesters.

The foam regulators preferably used in bleaching detergents are soaps with a high percentage content of C_{18-24} fatty acids, organopolysiloxanes,

paraffins and long-chain amide compounds. It is of advantage to use mixtures of various regulators.

The optical brighteners are mostly derivatives of diaminostilbene disulfonic acid and alkali metal salts thereof and substituted 4,4'-distyryl diphenyls.

Suitable enzymes are those from the classes of proteases, lipases, amylases, cutinases and cellulases and mixtures thereof. The enzymes may be adsorbed to supports or encapsulated in shell-forming substances to protect them against premature decomposition. The polymeric aminodicarboxylic acid used in accordance with the invention also appear to counteract inactivation of the enzymes.

Since the polymeric aminodicarboxylic acids used in accordance with the invention develop their stabilizing effect both in solid and in liquid bleaching detergents or bleaching agents and in the liquors intended for application to the fabric, the polymers are normally added to the made-up bleaching detergents or bleaching agents. In this case, the wash liquors are formed by dissolving the bleaching detergents in the necessary concentration in water or by addition of bleaching auxiliaries to solutions of bleach-free detergents in water. However, it is also standard practice, particularly in the institutional sector, to prepare or regenerate the wash and bleach liquors by separate addition of individual ingredients. In cases such as these, the polymers used in accordance with the invention may also be added separately either in solid form or in the form of stock solutions. In either case, the effect of the polymers used in accordance with the invention in the liquor is not dependent on particular conditions, for example particular temperatures or pH values.

Examples

1. The peroxide-stabilizing effect of the polymeric aminodicarboxylic acids used in accordance with the invention was tested in a solution of a

bleaching auxiliary in water with a hardness of 17°dH to which copper ions - in the form of a copper sulfate solution - were added in a quantity of 0.64 ppm to initiate decomposition of the peroxide. For comparison, polymeric polycarboxylic acids or polyphosphonic acids were used instead of polyaspartic acid. The concentrations in the tested solutions are shown in Table 1 below.

Table 1

Example	Ingredients	Concentration in grams per liter
1	NaBO ₃ x 4H ₂ O	1.00
2	NaBO ₃ x 4H ₂ O	1.00
	Maleic acid/acrylic acid copolymer,	0.2225
	Na salt	
3	NaBO ₃ x 4H ₂ O	1.00
	Maleic acid/acrylic acid copolymer,	0.2225
	Na salt	
	Diethylenetriamine pentamethylene phosphonate	0.025
4	NaBO ₃ x 4H ₂ O	1.00
	Polyaspartic acid	0.2225
	(molecular weight 2,500) produced in accordance with EP 256 366	
5	NaBO ₃ x 4H ₂ O	1.00
	Polyaspartic acid	0.2225
	(molecular weight 17,000) produced in accordance with J. Org. Chem. <u>26</u> 1084 (1961)	

After addition of the copper solution, 500 ml of the bleaching solution were heated with stirring to 60°C in a 2 liter glass flask and kept at that

temperature for 30 minutes. During the heating phase and at the temperature of 60°C, samples were repeatedly taken and tested iodometrically for their active oxygen content. Table 2 below shows the active oxygen contents observed as relative values, based on the values at 20°C as 100%. The stabilizing effect of the polymeric aminodicarboxylic acids used in accordance with the invention is clearly apparent from the test results.

Table 2

		Active oxygen contents (relative in %)				
10	Temperature	1	2	3	4	5
	20°C	100	100	100	100	100
	30°C	99.4	99.8	100	100	98.8
	40°C	98.7	98.8	99.4	98.2	98.8
15	50°C	89.4	94.5	98.7	98.2	98.2
	60°C	19.9	61.3	98.7	97.5	92.6
	10 mins. at 60°C	2.5	23.9	98.1	97.5	86.5
	20 mins. at 60°C	1.8	8.0	96.9	97.5	83.4
20	30 mins. at 60°C	-	4.3	94.4	97.5	77.3

2. Practical test

The effect of the polymeric aminodicarboxylic acids in the washing process was determined in textile washing tests carried out in domestic washing machines using standard soils in the presence of 5 ppm of copper in the wash liquor. In comparison tests, polymeric carboxylic acids were used on their own or together with aminophosphonic acids as heavy metal complexing agents instead of the polymeric aminodicarboxylic acids. In all the tests, cleaning performance was determined as the reflectance of the washed fabrics while the peroxide-stabilizing effect was evaluated from the analytically determined peroxide contents of the wash liquor.

The detergents used had the following composition (in % by weight):

WO 97/16518

14

PCT/EP96/04543

	Sodium dodecyl benzene sulfonate	9%
	Sodium tallow fatty alcohol sulfate	4%
	Cocoalcohol + 5 EO	4%
	Tallow fatty alcohol + 5 EO	2%
5	Cocofatty acid sodium soap	1%
	Zeolite A (water-free)	24%
	Na ₂ CO ₃	12%
	Sodium silicate (Na ₂ O:SiO ₂ = 3.3)	3%
	Sodium perborate monohydrate	16%
10	Tetraacetyl ethylenediamine	5%
	Protease	1%
	Polymeric polycarboxylate or polymeric aminodi-carboxylic acid (sodium salts)	5.5%
	Diethylenetriamine pentamethylene phosphonic acid sodium salt	0 or 0.4%
15	Redeposition inhibitor, defoamer, optical brightener, salts from raw materials and water	balance to 100%

The four detergents A to D differed as follows:

20

Detergent	Component			
	A	B	C	D
Maleic acid/acrylic acid				
25 copolymer (Sokalan CP5)	x	x		
Diethylenetriamine pentamethylene phosphonate		x		
30 Polyaspartic acid (MW 17,000) according to J. Org. Chem. <u>26</u> , 1084 (1961)			x	
35 Polyaspartic acid (MW 2500) according to EP 256 366				x

The washing tests themselves were carried out in a Miele W 701 washing machine (normal wash program with no prewash) under the following conditions:

- | | | |
|---|--------------------------------------|---------------------------------|
| | washing temperature: | 60°C |
| 5 | quantity of water in the wash cycle: | 20 liters |
| | water hardness: | 16°dH |
| | detergent dosage: | 105 g/wash cycle |
| | load: | with white ballast laundry 3 kg |

- 10 Cleaning performance was tested against artificially produced standard soils which were introduced into the washing machine in the form of corresponding test fabrics measuring about 10 x 10 cm in addition to the white ballast laundry. On completion of the wash cycle, the test fabrics were dried, ironed and measured using a reflectance photometer. The results are expressed in % reflectance, based on barium sulfate as the white standard
- 15 (100%). Relatively high values indicate cleaner fabrics. In each case, three parallel tests were carried out and their results evaluated. Tables 3 and 4 show the average values of the measured reflectances for various test fabrics. Tables 3 and 4 also show the smallest difference which can still be regarded as significant for the individual test fabrics (LSD).

- 20 The following test fabrics were used:

- a) dust/wool grease on cotton
- b) dust/sebum on crease-resistant cotton
- c) dust/sebum on polyester/cotton blend
- d) milk/cocoa on cotton
- 25 e) mascara on polyester/cotton blend
- f) red wine on cotton
- g) bilberry on polyester/cotton blend
- h) blackcurrant on polyester/cotton blend
- i) tea on crease-resistant cotton
- 30 k) coffee on crease-resistant cotton

Table 3

	Detergent	Cu addition	Reflectance values for test soils a - e				
			a	b	c	d	e
5	A	0	68.9	74.8	63.6	76.7	62.7
	A	5 ppm	68.2	74.1	63.3	67.8	63.8
	B	5 ppm	69.3	74.6	62.5	74.7	64.8
10	C	5 ppm	68.7	72.5	63.1	70.5	62.9
	D	5 ppm	69.7	72.9	64.7	73.9	65.0
15		LSD	0.8	1.1	1.5	2.3	1.0

Table 4

	Detergent	Cu addition	Reflectance values for test soils f - k				
			f	g	h	i	k
20	A	0	72.1	72.5	71.3	59.9	84.1
	A	5 ppm	59.7	60.7	60.2	37.4	80.5
	B	5 ppm	72.7	70.6	70.5	54.3	84.2
	C	5 ppm	69.0	68.6	68.9	50.8	83.0
30	D	5 ppm	70.4	70.7	71.1	56.8	83.9
		LSD	1.4	1.2	1.0	2.0	0.4

35

The results obtained with the pigment-containing test soils a to c and e show that the use of the polymeric aminodicarboxylic acids does not adversely affect washing performance in relation to conventional detergents.

The result obtained with the enzyme-specific soil d clearly shows that the deterioration in the enzyme effect brought about by traces of copper is largely eliminated where the polymeric aminodicarboxylic acids are used. The results obtained with the bleachable test soils f to k clearly reflect the bleach-stabilizing effect of the polymeric aminodicarboxylic acids which is so good that, in virtually every case, there is no need to add aminophosphonic acids.

The bleach-stabilizing effect was additionally investigated by determining the active oxygen content of the wash liquor during the washing process. Table 5 shows the average values of the iodometric titration results after washing times of 4, 10 and 30 minutes in percent, based on the initial active oxygen content of 100% determined by calculation from the dosage. These values also clearly reflect the bleach-stabilizing effect of the polymeric aminocarboxylic acids.

Table 5

Detergent	Cu addition	Active oxygen contents during the washing process		
		4 mins.	10 mins.	30 mins.
A	5 ppm	84.6	60.5	40.4
B	5 ppm	94.9	86.3	82.2
C	5 ppm	89.6	80.2	70.4
D	5 ppm	98.8	92.2	89.7

CLAIMS

1. The use of polymeric aminodicarboxylic acid or salts or precursors thereof in bleaching detergents, bleaching agents or bleaching or washing liquors for treating fabrics to stabilize peroxo bleaching agents present therein.

2. The use claimed in claim 1, characterized in that the polymeric aminodicarboxylic acid or salt or precursor thereof is a polymer which consists to a large extent of aspartic acid or glutamic acid units or precursor units thereof.

3. The use claimed in claim 1 or 2, characterized in that more than 50 mole-% and preferably more than 80 mole-% of the polymer used consists of aspartic acid units.

4. The use claimed in claim 3; characterized in that the polymer used is obtained by polycondensation of aspartic acid, subsequent hydrolysis of the polysuccinimide formed and optionally neutralization.

5. The use claimed in claim 3, characterized in that the polymer used is obtained by polycondensation of maleic acid monoammonium salt, subsequent hydrolysis of the polysuccinimide formed and optionally neutralization.

6. The use claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that polymeric aminodicarboxylic acid or salts or precursors thereof are added to the bleaching laundry detergent, to the bleaching agent or to the liquor in a quantity of 1% by weight to 10% and preferably in a quantity of 2% by weight to 7% by weight, based on the total weight of the detergent or on the total weight of the detergent or bleaching agent or the total weight of the active substances present.

7. The use claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that the stabilizing per compound is sodium perborate tetrahydrate, sodium perborate monohydrate, sodium percarbonate, hydrogen peroxide or a mixture of these per compounds.